

論文の内容の要旨

論文題目	Study on magneto-structural relationship of 4f-2p heterospin molecules (4f-2pヘテロスピンの構造磁性相関の研究)
学位 申請者	金友 拓哉

本論文は、分子性磁性体、特に単分子磁石 (SMM) の開発に向けた研究成果について述べたものである。筆者は希土類 (Ln) -ラジカル化合物 (4f-2p ヘテロスピンの系化合物) に着目し、分子性固体を形成する単核錯体を対象として研究を行った。本研究の目的は次の通りである。

- (1) Ln-ラジカル間の磁氣的性質と構造の相関を明らかにする。
- (2) 本来弱いと考えられる 4f スピンの関わる交換相互作用を増大させる。
- (3) 4f-2p ヘテロスピンの系単分子磁石の挙動を明らかにする。
- (4) SMM における交換相互作用の役割等を検証する。

本論文は全 10 章から構成されている。

第 1 章では、分子性磁性体の歴史および SMM について述べている。Ln イオンへ有機ラジカルが配位した化合物の報告例なども概観されている。SMM は磁気ヒステリシスが分子 1 個に帰属されるという新しい概念に基づく磁石である。そのため、高密度情報記録媒体や分子コンピューティングへの応用などが検討されており、近年注目を集めている材料群である。

第 2 章では本論文に關係する磁性の基礎的な理論や Ln イオンの基礎知識について述べている。Ln イオンはスピンを内殻 4f 軌道に有するために磁氣的相互作用は一般に弱い。そこへ強い相互作用を与えるために、本研究ではスピン局在性の高い有機ラジカルの直接的配位を利用する手法を採用している。また、ガドリニウムイオン Gd^{3+} は磁気異方性が無いため、磁氣的相互作用の調査に向いているが、磁気異方性の導入のためにはテルビウムイオン Tb^{3+} などの利用が求められることなどが説明されている。

第 3 章および第 6 章は、文献調査から構造磁性相関を抽出しその法則を導き出すこと、またその法則の適用性を証明することが研究の理念として提示されている。比較的強い反強磁性的あるいは強磁性的磁気結合 (カップリング) を示す化合物の開発には、相関図を外挿して特徴的かつ極端な構造を有する有機ラジカルを合成手法によって創出することが重要である。具体的には、Ln イオンと有機ラジカル間の共平面性がカップリングを制御すると予想した。そこで、第 3 章では、Ln-ニトロキシド間で共平面性の最も高い $Gd-6bpyNO$ 錯体を合成し、実際にこれ

までで最大の反強磁性的カップリングを得た。一方で、第 6 章では立体反発を巧みに利用して Ln-ラジカル間で平面から大きく逸脱した構造を有する Gd-phNO 錯体を合成し、ここでも従前に知られていたいずれのものよりも強い強磁性的カップリングを得ることに成功した。

第 4 章では、Gd-6bpyNO 錯体に関して、65 T の高磁場パルス磁化測定の結果について述べている。本測定により、Ln-ニトロキシド間に働く最強の交換相互作用が認められた ($2J/k_B = -17.4$ K)。また、高周波 EPR 測定の結果と解析に基づき、異方的交換相互作用のモデルから、Gd-6bpyNO 錯体に見られた磁気ヒステリシスの発現機構を説明した。

第 5 章では、本来的に磁気異方性を有する Tb^{3+} イオンに置き換えた Tb-6bpyNO 錯体に関して、SMM としての性能を評価した。また、対応するケトン錯体である Tb-6bpyCO 錯体の SMM 性能と比較することにより、配位子にあるスピンの役割と基底スピン量子数が SMM 挙動に与える偶奇効果を調査した。また、4f スピンや 2p スピンをマスクした同形化合物との磁性の比較から Tb イオンとラジカル間に反強磁性的カップリングが働くことを明らかにした。

第 7 章では、Gd-phNO と構造の類似した Tb-phNO 錯体が SMM として挙動することが示された。第 5 章の成果を併せると、Ln-ラジカル間に強磁性的、反強磁性的いずれの相互作用を導入した場合でも SMM の開発に成功した。また、対応するジスプロシウム錯体 Dy-phNO は SMM 挙動が乏しいことも明らかにし、配位子にあるラジカルスピンの Ln と強くカップルしている場合、Kramers の定理に基づいてスピン数の偶奇効果が SMM 挙動に影響を及ぼしている可能性が示唆された。

第 8 章では、嵩高い置換基を有する単座配位子による 4f-2p ヘテロスピン系化合物および単核 4f 化合物の合成開発を目指した。嵩高い置換基として三級ブチル基やフェニル基が適用された。このような置換基を有する化合物が配位子として機能することには意外性が認められ、単純な組み合わせによる錯体ではあるが、ここで得た物質はすべて新規であった。ケトン配位子を持つ錯化合物についてはフォトルミネッセンス性能が調査された。

第 9 章では、フェナントリジン骨格を有する新規なビラジカル (BPDO) の合成および特異的な磁性について述べている。新たな有機ラジカル分子の開発は、4f-2p ヘテロスピン系錯体の発展に不可欠である。BPDO 分子は当初副生成物として単離されたものではあるが、特異的な構造を有し、極めて強い反強磁性的カップリングを示すことがわかった。結晶構造解析より分子内の 2 か所の N-O 部位が二量化しており、化学結合と反強磁性的カップリングとの中間的な性格が明らかにされた。

第 10 章では、以上の研究成果が総括されている。本研究は、希土類イオンと有機ラジカルという無機化学と有機化学の学際的な化合物が対象であった。分子構造から物性を予測する、さらには制御するという構造化学的なアプローチは、磁性材料分野においては極めて独創性に富み、この分野の研究指針、材料設計指針の一つを提供するものである。これらの研究成果が今後の分子性磁性体や希土類磁性体研究に大きく寄与することが期待される。

論文審査の結果の要旨

学位申請者氏名 金友 拓哉

審査委員主査 石田 尚行

委員 小林 義男

委員 平野 誉

委員 中村 仁

委員 松林 和幸

本論文は、分子性磁性体、特に単分子磁石 (SMM) の開発に向けた研究の報告である。SMM は磁気ヒステリシスが分子 1 個に帰属されるという新しい概念に基づく磁石である。申請者は希土類 (Ln) -ラジカル化合物 (4f-2p ヘテロスピン系化合物) に着目し、分子性固体を形成する単核錯体を対象として研究を行った。本論文は全 10 章から構成されている。中核をなす第 3~9 章のほとんどが論文発表となっており、一定の外部評価が与えられている。

第 1、2 章は、論文全体を理解する上での序論であり、分子性磁性体や SMM の歴史等が述べられている。(1) Ln-ラジカル間の磁氣的性質と構造の相関の提案、(2) 本来弱いと考えられる 4f スピンの関わる交換相互作用を増大させる着眼と実践、(3) 4f-2p ヘテロスピン系単分子磁石の開発、(4) SMM における交換相互作用の役割の検証、といった本論文の課題が提示されている。有機ラジカルの合成には、実験遂行上のスキルが要求される。当該研究分野の国内外の研究動向と照らし合わせて、本課題設定は極めて先端的であると言って良い。

第 3 章および第 6 章は、文献調査から構造磁性相関を抽出しその法則を導き出すこと、またその法則の適用性を証明することが研究の理念として提示されている。具体的には、Ln イオンと有機ラジカル間の共平面性がカップリングを制御する鍵であると予想した。そこで、第 3 章では、これまでで最大の反強磁性的カップリングを得て、第 6 章では、これまでで最大の強磁性的カップリングを得ることに成功した。すなわち、作業仮説の構築とその実践により、相応の成功を収めた。この論理展開は極めて明瞭である。

第 4 章では、Gd-6bpyNO 錯体に関して、65 T の高磁場パルス磁化測定の結果について述べている。また、高周波 EPR 測定の結果と解析に基づき、磁気ヒステリシスの発現機構を説明した。申請者は共同研究先に赴いて実験を実施し、自ら解析を行い、研究のイニシアチブを維持して研究を推進した。本研究には最先端の装置が応用され、化学と物理の協働の取組みが成功した好例と言える。

第 5 章では、本来的に磁気異方性を有する Tb^{3+} イオンに置き換えた Tb-6bpyNO 錯体に関して、SMM としての性能を評価した。また、対応するケトン錯体である Tb-6bpyCO 錯体の SMM 性能と比較することにより、配位子にあるスピンの役割と基底スピン量子数が SMM 挙動に与える偶奇効果を調査した。ケトン類を反磁性モデル配位子とする着想は、本研究において交換相互作用の役割を深く理解することのできた鍵要因の一つである。

第 7 章では、Tb-phNO 錯体が Gd-phNO と類似した構造を有し、SMM として挙動することが示された。結晶学的に独立な 2 分子が存在する題材であり、両者を分離していずれもが SMM であることを示したことは興味深い。一方、Dy-phNO 錯体は SMM 挙動が乏しいことも明らかにした。配位子にあるラジカルスピンの L_n と強くカップルしている場合、合計スピン数の偶奇効果が SMM 挙動を支配する。つまり、L_n イオンの選択と配位子の反磁性/常磁性の選択の組み合わせによって有望な SMM を設計できる。これは当該研究分野において斬新な見解である。

第 8 章では、嵩高い置換基を有する単座配位子による 4f-2p ヘテロスピン系化合物および単核 4f 化合物の合成開発を目指した。嵩高い置換基として三級ブチル基やフェニル基が適用された。ケトン配位子を持つ錯化合物についてはフォトルミネッセンス性能が調査された。発光性 SMM という研究テーマに繋がる発展的研究の端緒と位置付けられる。

第 9 章では、フェナントリジンを骨格に有する新規なビラジカルの合成および特異的な磁性について述べている。結晶構造解析より分子内の 2 か所の N-O 部位が二量化していることがわかり、化学結合と反強磁性的結合との中間の性格が明らかにされた。本章において、L_n イオンは用いられていないが、有機磁性の研究の一環として興味深い内容を含んでいる。

第 10 章では、以上の研究成果が総括されている。分子構造から物性を予測する、さらには制御するという構造化学的なアプローチは、磁性材料分野においては極めて独創性に富み、この分野の研究指針、材料設計指針の一つを提供するものである。

本論文の研究対象 4f-2p ヘテロスピン物質群は誰でも得られるという物質ではなく、著者の着眼と実験スキルがふんだんに活かされている。また、物性研究には最先端の装置（高磁場パルス磁化測定や高周波 EPR 測定）の応用も含まれ、ここでも著者は主体的に実験を行い解析を進めた。深い洞察に基づく議論の成果も当該分野において新規性が高いものである。これらの研究成果は、磁気化学、無機化学・錯化学、有機化学、材料科学、ナノテクノロジー、固体物性物理等の面から相応の評価を与えることができ、今後の分子性磁性体や希土類磁性材料の進歩へ大きく寄与することが期待される。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分な価値を有するものと認める。